

**Pulverförmige, wasserlösliche kationische Polymerzusammensetzung,  
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige, wasserlösliche kationische Polymere, die aus mindestens zwei kationischen Polymerkomponenten bestehen, die sich im Molekulargewicht unterscheiden, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der Polymerprodukte bei der Fest-Flüssig - Trennung wie z.B. bei der Papierherstellung als Retentionshilfsmittel und bei der
- 10 Schlammentwässerung/ Abwasserreinigung.

In der Praxis der Fest-Flüssig-Trennung besteht die Aufgabe durch Zugabe von Flockungshilfsmitteln ein möglichst günstiges Ergebnis hinsichtlich der Parameter Trockensubstanz des Feststoffes und Klarheit des Filtrates zu erreichen, d.h. eine

15 möglichst vollständige Abtrennung von Feststoff aus der flüssigen Phase zu bewirken. Als Beispiel für die Bedeutung dieser Parameter sei auf eine Schlammentwässerung auf einer Kammerfilterpresse verwiesen. Da der getrocknete Schlamm transportiert und oft thermisch verwertet werden muss, ist ein möglichst hoher Anteil an Feststoff (TS-Gehalt) erwünscht. Auch das abgetrennte

20 Filtrat muss einer Entsorgung zugeführt werden. Je klarer dieses ist, also je weniger nicht geflockte Feststoffe noch im Filtrat sind, desto besser und einfacher ist diese Entsorgung. Dann kann das Filtrat aus einer Kläranlage direkt an die Umwelt abgegeben werden und muss nicht noch einmal die Kläranlage

durchlaufen. Mitunter liefert ein Flockungshilfsmittel einen geflockten Schlamm mit

25 einem hohen Feststoffgehalt, aber eine unbefriedigende Klärung des Überstandes. Bei einem anderen Flockungsmittel liegt es dann möglicherweise umgekehrt.

Flockungshilfsmittel werden in Form von pulverförmigen Granulaten oder Wasser-in-Wasser bzw. Wasser-in-Öl-Emulsionen hergestellt und vor ihrer Verwendung in

30 verdünnter wässriger Lösungen dem zu flockenden Medium zugegeben. Pulverförmige Granulate sind bevorzugt, da sie aufgrund ihres fast wasserfreien Zustandes kostengünstiger zu transportieren sind und, wie bei den W/O-Emulsionen, keine wasserunlöslichen Öl- bzw. Lösungsmittelbestandteile enthalten

In der Praxis hat sich gezeigt, dass die Kombination zweier Flockungshilfsmittel oft bessere Gesamtergebnisse liefert als die Verwendung eines einzigen Flockungshilfsmittels. So beschreiben die DE-OS 1 642 795 und die EP 346 159 A1 5 die nacheinanderfolgende Dosierung von verschiedenen polymeren Flockungsmitteln.

- Mischungen von pulverförmigen Granulaten sind im Stand der Technik beschrieben, so z.B. in der WO 99/50188, wo Pulver zweier gegensätzlich 10 geladener Flockungshilfsmittel in einer gemeinsamen Lösung vereint werden. Aufgrund unterschiedlichen Löseverhaltens der beiden Polymerpulver kann es bereits beim Lösevorgang zu unregelmäßig zusammengesetzten Lösungsprodukten kommen.
- 15 Die Verwendung von trockenen Pulvermischungen verschiedener Polymere bei Flockungsprozessen kann durch Entmischungerscheinungen zu Fehldosierungen führen.

- Aus der EP 262 945 A2 sind kationische Flockungshilfsmittel und Verfahren zu 20 ihrer Herstellung bekannt, die aus zwei unterschiedlichen Polymerkomponenten bestehen. Sie entstehen nicht durch Vermischung der Polymerkomponenten, sondern werden durch Polymerisation kationischer Monomere zu einer hochmolekularen kationischen Polymerkomponente (Flockkulant) in Gegenwart einer niedermolekularen kationischen Polymerkomponente (Koagulant) gebildet.
- 25 Bei dieser Polymerisationsreaktion kann es zu Ppropfreaktionen am vorgelegten Polymer kommen. Aufgrund ihrer Unverträglichkeit mit dem Flockkulanten auf Basis von Acrylatmonomeren werden folgende Koagulant Polymere bevorzugt verwendet: Polymere aus Allylmonomeren, insbesondere Poly-DADMAC und Amin-Epichlorhydrin Polymere (Seite 4, Z. 40f). Das Verhältnis von Koagulant zu der 30 hochmolekularen Polyelektrolyt-Komponente wird mit 10:1 bis 1:2, bevorzugt 5:1 bis 1:1,5 angegeben (Seite 3, Zeilen 48-49), d.h. in der bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil des Koagulanten an der Polymermischung 83 bis 40 Gew.%. Die hohen Anteile an Koagulant bereiten bei der Herstellung von

Polymerisationslösungen Viskositätsprobleme. Die Eigenschaften der offenbarten Flockungsmittel genügen nicht den Anforderungen wie sie an technische Flockungsprozesse in Bezug auf Schnelligkeit und Wirksamkeit gestellt werden.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung von gegenüber dem Stand der Technik verbesserten pulverförmigen kationischen Flockungshilfsmitteln, aufgebaut aus einem niedermolekularen Polymeranteil und einem hochmolekularen Polymeranteil. Ferner ist ein Herstellungsverfahren anzugeben, nach dem die

- 10 beiden Polymerkomponenten ohne wesentliche Einschränkungen miteinander vereint werden können und die Reaktionsprodukte ohne wesentliche Einschränkungen weiterverarbeitet werden können und wobei ein in sich einheitliches und gut lösliches Polymerpulver entsteht.

- 15 Die Aufgabe wird gelöst durch eine wasserlösliche kationische Polymerzusammensetzung die mindestens zwei, im Molekulargewicht unterschiedliche kationische Polymere enthält, wobei ein erstes kationisches Polymere in Gegenwart eines zweiten kationischen Polymeren in wässriger Lösung aus seinen Monomerbestandteilen durch radikalische Polymerisation gebildet ist,
- 20 **dadurch gekennzeichnet, dass**
- die Art der kationischen Bausteine des ersten und des zweiten Polymeren übereinstimmen,
  - die Polymerisation des ersten kationischen Polymeren in einer wässrigen Lösung des zweiten kationischen Polymeren nach dem Verfahren der adiabatischen
- 25 Gelpolymerisation erfolgt.

In einer vorteilhaften Ausführungsform wird die Polymerzusammensetzung durch ein Verhältnis von zweitem kationischen Polymer zu erstem kationischen Polymer von 0,01:10 bis 1:3, vorzugsweise 0,1:10 bis <1:4 und besonders bevorzugt 0,2:10

- 30 bis <1:10 gebildet.

Erfnungsgemäß weisen die beiden kationischen Polymere gleiche kationische Komponenten auf, was gegenüber der Aussage der EP 262 945 A2, wonach nur

durch unterschiedliche kationische Komponenten gute Ergebnisse zu erzielen sind, als überraschend anzusehen ist.

- 5 Bei dem ersten kationischen Polymer handelt es sich um ein Copolymer aus kationischen und nichtionischen Monomeren, das zweite kationischen Polymer kann dagegen sowohl ein Copolymer als auch als Homopolymer sein.

Als kationische Monomerkomponenten eignen sich beispielsweise

- 10 kationisierte Ester der (Meth)acrylsäure wie z.B. von  
Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat,  
Diethylaminopropyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat,  
Diethylaminopropyl(meth)acrylat, Dimethylaminobutyl(methacrylat),  
Diethylaminobutyl(meth)acrylat,
- 15 kationisierte Amide der (Meth)acrylsäure wie z.B. von  
Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, Diethylaminoethyl(meth)acrylamid,  
Diethylaminopropyl(meth)acrylamid, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid,  
Diethylaminopropyl(meth)acrylamid, Dimethylaminobutyl(meth)acrylamid,  
Diethylaminobutyl(meth)acrylamid, kationisierte N-Alkylmono- und diamide mit
- 20 Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, wie z.B. von N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, tert.-Butyl(meth)acrylamid,  
kationisierte N-Vinylimidazole sowie substituierte N-Vinylimidazole, wie z.B. von N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-
- 25 Vinyl-2-ethylimidazol und  
kationisierte N-Vinylimidazoline, wie z.B. von Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin.

Die basischen Monomere werden in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren

- 30 neutralisierter oder quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vörzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die mit Methylchlorid oder Benzylchlorid quaternisierten Monomere verwendet.

Bevorzugte kationische Monomerkomponenten sind die kationisierten Ester und Amide der (Meth)acrylsäure, jeweils ein quaternisiertes N-Atom enthaltend und insbesondere bevorzugt werden quaternisiertes Dimethylaminopropylacrylamid und 5 quaternisiertes Dimethylaminoethylacrylat verwendet.

- Als nichtionische Monomerkomponenten, die bevorzugt wasserlöslich sind, eignen sich beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, N,N-Dimethylacrylamid, Vinylpyridin, Vinylacetat, hydroxygruppenhaltige Ester 10 polymerisationsfähiger Säuren die Hydroxyethyl- und –propylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, weiter aminogruppenhaltige Ester und Amide polymerisationsfähiger Säuren wie die Dialkylaminoester, z.B. Dimethyl- und Diethylaminoester der Acrylsäure und Methacrylsäure, beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat sowie die entsprechenden Amide wie etwa 15 Dimethylaminopropylacrylamid. Bevorzugt wird Acrylamid als nichtionische Monomerkomponente eingesetzt. Begrenzt wasserlösliche Monomere werden nur in dem Umfang eingesetzt wie sie die Wasserlöslichkeit des resultierenden Copolymers nicht beeinträchtigen.
- 20 Das erste kationische Polymer ist ein hochmolekulares Polymerisat. Sein mittleres Molekulargewicht Mw liegt über 1 Mio., bevorzugt über 3 Mio. Das Molekulargewicht des ersten kationischen Polymers ist höher als das des zweiten kationischen Polymeren. Das hohe Molekulargewicht des ersten kationischen Polymers verbessert die Wirkung der erfindungsgemäßigen 25 Polymerzusammensetzung im Flockungsprozess.

Die Ladungsdichte des ersten kationischen Polymeren ist im Prinzip frei wählbar und muss auf die jeweilige Anwendung abgestimmt werden. In einer vorteilhaften Ausführungsform ist das erste kationische Polymere aus 20 bis 90 Gew.% 30 kationischen Monomeren gebildet, bevorzugt aus 40 bis 80 Gew.

In einer vorteilhaften Ausführungsform ist das zweite kationische Polymere aus 70 bis 100 Gew.% kationischen Monomeren gebildet, bevorzugt aus 75 bis 100 Gew.% und besonders bevorzugt aus 100 Gew.%

- 5 Das zweite kationische Polymer ist niedermolekularer als das erste kationische Polymer, sein mittleres Molekulargewicht Mw liegt unter 1 Mio, bevorzugt zwischen 50 000 bis 700 000 und besonders bevorzugt zwischen 100 000 und 500 000.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform weist das erste kationische

- 10 Polymere eine niedrigere kationische Ladungsdichte auf als das zweite kationische Polymere.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wasserlöslichen kationischen Polymerzusammensetzungen geschieht nach dem Verfahren adiabatischen

- 15 Gelpolymerisation, wobei ein erstes kationisches Polymer in Gegenwart eines zweiten kationischen Polymeren aus seinen Monomerbestandteilen in wässriger Lösung durch eine radikalisch Polymerisation gebildet wird.

Zur Durchführung wird zunächst eine wässrige Lösung aus kationischen und

- 20 gegebenenfalls nichtionischen Monomeren und dem zweiten kationischen Polymeren angesetzt, die Starttemperatur für die Polymerisation in einem Bereich von -10 bis 25°C eingestellt und durch ein Inertgas von Sauerstoff befreit. Durch Zusatz eines Polymerisationsinitiators wird die exotherme Polymerisationsreaktion der Monomere gestartet und es tritt eine Erwärmung des Polymerisationsansatzes 25 unter Ausbildung eines Polymergeles ein. Nach Erreichen des Temperaturmaximums kann das sich bildende feste Polymergel sofort weiterverarbeitet werden oder erst nach einer Haltezeit, bevorzugt wird das Polymergel sofort nach Erreichen der Maximaltemperatur weiterverarbeitet.

- 30 Die wässrige Mischung aus Monomeren und dem zweiten kationischen Polymer wird üblicherweise in einer Konzentration von 10 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.% und besonders bevorzugt 25 bis 45 Gew.% angesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die bei der Polymerisation des zweiten kationischen Polymeren erhaltene Lösung direkt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte verwendet.

5

Die Starttemperatur für die Polymerisationsreaktion wird auf einen Bereich von -10°C bis 25°C, vorzugsweise auf einen Bereich von 0°C bis 15°C eingestellt. Höhere Starttemperaturen führen zu Polymerisatgelen, die aufgrund ihrer Weichheit in den nachfolgenden Zerkleinerungs- und Trocknungsprozessen nicht mehr zu

10 weiterzuverarbeiten sind.

Die Polymerisation des ersten kationischen Polymeren wird als adiabatische Polymerisation durchgeführt und kann sowohl mit einem Redoxsystem als auch mit einem Photoinitiator gestartet werden. Außerdem ist eine Kombination von beiden

15 Start-Varianten möglich.

Das Redox-Initiatorsystem besteht aus mindestens zwei Komponenten: Einem organischen oder anorganischen Oxidationsmittel und einem organischen oder anorganischen Reduktionsmittel. Häufig werden dabei Verbindungen mit

20 Peroxideinheiten verwendet, z.B. anorganische Peroxide wie Alkalimetall- und Ammoniumpersulfat, Alkalimetall- und Ammoniumperphosphate, Wasserstoffperoxid und dessen Salze (Natriumperoxid, Bariumperoxid) oder organische Peroxide wie Benzoylperoxyd, Butylhydroperoxid oder Persäuren wie Peressigsäure. Daneben können aber auch andere Oxidationsmittel eingesetzt

25 werden, z.B. Kaliumpermanganat, Natrium- und Kaliumchlorat, Kaliumdichromat usw. Als Reduktionsmittel können schwefelhaltige Verbindungen wie Sulfite, Thiosulfate, Sulfinsäure, organische Thiole (Ethylmercaptan, 2-Hydroxyethanthiol, 2-Mercaptoethylammoniumchlorid, Thioglykolsäure) und andere verwendet werden. Daneben sind Ascorbinsäure und niedervalente Metallsalze möglich [Kupfer(I);

30 Mangan(II); Eisen(II)]. Auch Phosphorverbindungen können durchaus verwendet werden, z.B. Natriumhypophosphit. Im Falle einer Photopolymerisation wird die Reaktion bevorzugt mit UV-Licht gestartet, das den Zerfall des Starters bewirkt. Als Starter können beispielsweise Benzoin- und Benzoinderivate, wie Benzoinether,

Benzil und seine Derivate, wie Benzilketale, Acryldiazoniumsalze, Azoinitiatoren wie z.B. 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid oder Acetophenonderivate verwendet werden. Die Menge der oxidierenden und der reduzierenden Komponente liegt im Bereich zwischen 0,00005 und 0,5 Gew.%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 Gew.% bezogen auf die Monomerlösung und für Photoinitiatoren zwischen 0,001 und 0,1 Gew.% , bevorzugt 0,002 bis 0,05 Gew.%.

- Die Polymerisation wird in wässriger Lösung diskontinuierlich in einem
- 10 Polymerisationsgefäß oder kontinuierlich auf einem endlosen Band, wie es beispielsweise in der DE 35 44 770 beschrieben ist, durchgeführt. Diese Schrift wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt als Teil der Offenbarung. Der Prozess wird bei Atmosphärendruck ohne äußere Wärmezufuhr durchgeführt, wobei durch die Polymerisationswärme eine vom Gehalt an polymerisierbarer Substanz
- 15 abhängige maximale Endtemperatur von 50 bis 150 C erhalten wird.

- Nach dieser erfindungsgemäßen Polymerisationsweise werden Polymerivate mit entscheidend bessere Produkteigenschaften erhalten als sie für Produkte gemäß
- 20 der EP 262945 gemessen wurden, die durch eine isotherme Polymerisation synthetisiert wurden.

- Nach dem Ende Polymerisation erfolgt eine Zerkleinerung des als Gel vorliegenden Polymerates in technisch üblichen Apparaten. Das Verhältnis von zweitem zu
- 25 erstem kationischen Polymer ist entscheidend für die Weiterverarbeitung des Polymergels. Überschreitet das Verhältnis den Wert von 0,01:10 bis 1:3, so entstehen sehr weiche Gele, die nach der Zerkleinerung sofort wieder verkleben und eine Trocknung in technischem Maßstab nahezu unmöglich machen.
- Besonders kritisch sind Polymerivate mit kationischen Monomeranteilen von über
- 30 60 Gew.% weiterzuverarbeiten. Hierbei hat es sich oftmals bewährt, das Verhältnis von zweitem zu erstem kationischen Polymer auf 0,2:10 bis <1:10 einzustellen.

Das zerkleinerte Gel wird diskontinuierlich in einem Umlufttrockenschrank bei 70°C bis 150°C, bevorzugt bei 80°C bis 120°C und besonders bevorzugt 90°C bis 110°C getrocknet. Kontinuierlich erfolgt die Trocknung in den gleichen

- 5 Temperaturbereichen beispielsweise auf einem Bandtrockner oder in einem Wirbelbetttrockner. Das Produkt weist nach der Trocknung vorzugsweise einen Feuchtegehalt von kleiner oder gleich 12 %, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 10 % auf.
- 10 Nach der Trocknung wird das Produkt auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Um ein schnelles Auflösen des Produktes zu erreichen, müssen mindestens 90 Gew.% des Produktes unter 2,0 mm, bevorzugt 90 Gew.% unter 1,5 mm groß sein. Feinanteile unter 0,1 mm sollten weniger als 10 Gew.% betragen, bevorzugt weniger als 5 Gew.%.

- 15
- 20 Die erfindungsgemäßen Polymerivate eignen sich als Flockungshilfsmittel im Zuge der Fest/Flüssig-Trennung. Insbesondere sind sie geeignet einsetzbar bei der Reinigung von Abwässern und bei der Aufbereitung von Trinkwasser. Darüber hinaus sind sie vorteilhaft als Retentionshilfsmittel in den Flockungsprozessen während der Herstellung von Papier verwendbar.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Erläuterungen sind lediglich beispielhaft und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein

25

### **Beispiele**

#### Bestimmung der Viskosität des Polymeren

- Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield-Viskosimeter an einer 0,5 Gew.% Lösung in 10 Gew.% NaCl-Lösung bestimmt. Dabei betrug die Lösezeit eine Stunde.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

ABAH:	2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid
DIMAPA-Quat:	3-Dimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid, das mit Methylchlorid quaterniert wurde
ADAME-Quat:	2-Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat, das mit Methylchlorid quaterniert wurde
DADMAC	Diallyldimethylammoniumchlorid

### Zweites kationisches Polymere

- 5 Bei den in den Beispielen verwendeten zweiten kationischen Polymeren handelt es sich um Lösungspolymere aus DIMAPA-Quat, die mit verschiedenem Polymergehalten und verschiedenen Molekulargewichten (Mw nach GPC ) hergestellt wurden. Die näheren Eigenschaften dieser Produkte sind in der Tabelle aufgeführt:

10

	Typ	Polymer-gehalt	Molekular-gewicht
<b>K1</b>	Poly-DADMAC	40 %	300.000
<b>K2</b>	Poly-DIMAPA-Quat	25 %	1.000.000
<b>K3</b>	Poly-DIMAPA-Quat	40 %	100.000
<b>K4</b>	Poly-DIMAPA-Quat	25 %	500.000

### Bestimmung des Entwässerungseffektes nach der Siebtest-Methode

15

Diese Testmethode ist dem betrieblich zur Anwendung kommenden Entwässerungsverfahren, nämlich der kontinuierlichen Druckfiltration mittels Filterpressen oder Zentrifugalentwässerung in Zentrifugen, angepasst.

Mit dieser Methode werden gewöhnlich organische kationische Polymere bezüglich ihrer Eignung zur Konditionierung und Entwässerung von kommunalen oder industriellen Schlämmen geprüft.

5

Der Schlamm wird mit der zu prüfenden Flockungshilfsmittel-Lösung unter konstanten Bedingungen (je nach vorhandenem Entwässerungsaggregat) konditioniert. Nach der Konditionierung wird die Schlammprobe auf einem Metallsieb (200 µm Maschenweite) filtriert (= entwässert). Gemessen wird die

- 10 Entwässerungsdauer ( $t_E$ ) für eine vorgegebene Filtratmenge und das ablaufende Filtrat in seiner Klarheit in einem Klärkeil (optisch) beurteilt.

Klarheit:	"0"	= keine Klärung
15 Klarheit:	"46"	= beste Klärung

#### **Erfindungsgemäße Polymere:**

- Die erfindungsgemäßen Polymere werden nach dem Verfahren der  
20 Gelpolymerisation hergestellt.

#### Polymer 1

- In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 390,0 g 50 Gew.-%. wässrige  
25 Acrylamidlösung vorgelegt und mit 93,8 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80  
vermischt. Nach der Zugabe von 325,0 g 60 Gew.-%. DIMAPA-Quat und 140 g der  
25 Gew.-%. Lösung des K2 wurde mit 4,0 g 50 Gew.-%. Schwefelsäure auf pH 5,0  
eingestellt, auf 0°C abgekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von  
0,45 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die  
30 Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von  
0°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C  
für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm  
vermahlen.

Polymer 2

Die Synthese erfolgte wie die von Polymer 1, nur wurden 90,0 g der 25 Gew.%.  
Lösung von K3 zugegeben.

5

Polymer 3

Die Synthese erfolgte wie die von Polymer 1, nur wurden 140,0 g der 25 Gew.%.  
Lösung von K4 und 93,8 g Wasser zugegeben.

10 Polymer 4

Die Synthese erfolgte wie die von Polymer 1, nur wurden 187,2 g der 25 Gew.%.  
Lösung von K2 und 93,8 g Wasser zugegeben.

Polymer 5

15 Die Synthese erfolgte wie die von Polymer 1, nur wurden 117,0 g der 25 Gew.%.  
Lösung von K3 zugegeben.

Polymer 6

Die Synthese erfolgte wie die von Polymer 1, nur wurden 187,2 der 25 Gew.%.  
20 Lösung von K4 und 93,8 g Wasser zugegeben.

Beispiele zur Starttemperatur

Je höher die Starttemperatur, desto weicher sind die Gele, da die

Molekulargewichte niedriger werden. Dies könnte man mit einer niedrigeren

25 Monomerkonzentration verhindern. Beides führt aber zu Gelen, die nicht mehr zu  
verarbeiten sind. Daher sind generell Starttemperaturen von über 25 °C nach dem  
erfindungsgemäßen Verfahren, das Gelzerkleinerung und Trocknung beinhaltet,  
nicht möglich.

30 Polymer 7

Die Synthese erfolgte wie in Polymer 2 beschrieben, nur wurde bei 10 °C gestartet.

**Polymer 8**

Die Synthese erfolgte wie in Polymer 2 beschrieben, nur wurde bei 15 °C gestartet.

**Polymer 9**

- 5 Die Synthese erfolgte wie in Polymer 2 beschrieben, nur wurde bei 20 °C gestartet.

**Vergleichspolymere:****Vergleichspolymer 1**

- 10 In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 407,0 g 50 %ige wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 312,7 g Wasser sowie 0,15 g Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 277,50 g 60 %ige DIMAPA-Quat wurde mit 2 g 50 %iger Schwefelsäure und 0,30 g Ameisensäure auf pH 5,0 eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von 0° C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

**Vergleichspolymer 2**

- In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 240,0 g 50 Gew.%. wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 285,3 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 466,7 g 60 Gew.%. DIMAPA-Quat wurde mit 8,0 g 50 Gew.%. Schwefelsäure und 0,30 g Ameisensäure auf pH 5,0 eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von 0°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

30

**Vergleichspolymer 3**

- In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 342,0 g 50 Gew.%. wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 394,7 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80

vermischt. Nach der Zugabe von 261,3 g 80 Gew.%. ADAME-Quat wurde mit 2,0 g 50 Gew.%. Schwefelsäure auf pH 5,0 eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-  
5 methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von 0°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

10 Vergleichspolymer 4

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 270,0 g 50 Gew.%. wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 335,5 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 393,8 g 80 Gew.%. ADAME-Quat wurde mit 2,0 g 50 %iger Schwefelsäure auf pH 5,0 eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff 15 ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von 0°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

20

Vergleichspolymer 5 (nach EP 262945 B1)

Eine Mischung aus 133,3 g 75 Gew.%. MADAME-Quat-Lösung, 250 g K1 und 283,7 g Wasser wurde mit Stickstoff gespült und auf 70 °C geheizt. Nach der Zugabe von 3,0 mL einer 2%igen methanolischen AIBN-Lösung wurde 3 h bei 70  
25 °C (isotherm) gerührt. Die Produktviskosität lag bei 19000 mPas.

Vergleichspolymer 6 (nach EP 262945 B1)

Die Synthese erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 5 beschrieben, nur wurden 250,0 g K1, 106,7 g MADAME-Quat, 40,0 g Acrylamid und 270,3 g Wasser eingesetzt.

30

Vergleichspolymer 7 (nach EP 262945 B1)

Die Synthese erfolgte wie in Vergleichspolymer 5 beschrieben, nur wurden 250,0 g K1, 80,0 g MADAME-Quat, 80,0 g Acrylamid und 257,3 g Wasser eingesetzt.

Vergleichspolymer 8 Starttemperatur

Die Synthese erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 6 beschrieben, nur wurde bei 3°C mit 1000 ppm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 7 ppm FeSO<sub>4</sub> und 2000 ppm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gestartet. Die 5 Temperatur des Ansatzes stieg in 24 Min. auf 33°C. Nun wurde 60 Min. nachgerührt.

Vergleichspolymer 9 - Starttemperatur

Die Synthese erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 7 beschrieben, nur wurde bei 3°C 10 mit 500 ppm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 7 ppm FeSO<sub>4</sub> und 1000 ppm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gestartet. Die Temperatur des Ansatzes stieg in 40 Min. auf 31°C. Nun wurde 60 Min. 20 nachgerührt.

**Anwendungstechnische Beispiele:**

15

Die anwendungstechnischen Versuche wurden alle an Klärschlamm der Kläranlage Ilverich durchgeführt, der Schlamm wurde aber an verschiedenen Tagen entnommen, daher können für gleiche Polymer/Schlamm-Kombination die Werte mitunter schwanken. Innerhalb eines Beispiels wurde immer dieselbe 20 Schlammcharge verwendet. Die Eigenschaften eines Klärschlammes aus ein und derselben Kläranlage können, wie dem Fachmann bekannt ist, mit der Zeit schwanken.

Anwendungsbeispiel 1:

25 Erfindungsgemäße Polymere 1 bis 3 werden mit Vergleichspolymer 1 verglichen so wie mit einer getrennten Dosierung von zuerst zweitem kationischen Polymer und danach erstem kationischen Polymer in Form der Vergleichspolymerivate ohne zweitem kat. Polymer.

Die Rührzeit betrug 10 s, die Filtratmenge 200 mL.

30

WS: Polymermenge („Wirksubstanz“), TS: Trockensubstanz im Klärschlamm

Zugabemenge [Kg(WS)/t TS]	3,9	4,2	4,5
Zugabemenge [g(WS)/m <sup>3</sup> ]	120	130	140
Vergleichspolymer 1	37s	22s	18s
	<b>20</b>	<b>26</b>	<b>29</b>
Vergleichspolymer 1 mit 10 % K2	33s	24s	19s
	<b>25</b>	<b>28</b>	<b>29</b>
Vergleichspolymer 1 mit 10 % K3	34s	21s	20s
	<b>26</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
Vergleichspolymer 1 mit 10 % K4	32s	18s	17s
	<b>25</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
Polymer 1	27s	18s	13s
	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>35</b>
Polymer 2	26s	15s	12s
	<b>29</b>	<b>31</b>	<b>41</b>
Polymer 3	27s	15s	12s
	<b>29</b>	<b>34</b>	<b>42</b>

Angabe in s = Zeit für 200 mL Filtrat, in Fett Klarheit der Lösung

##### 5 Anwendungsbeispiel 2

Erfindungsgemäße Polymere 4 bis 6 werden mit Vergleichspolymer 2 verglichen so wie mit einer getrennten Dosierung von zuerst zweitem kationischen Polymer und danach erstem kationischen Polymer in Form der Vergleichspolymerisate ohne zweitem kat. Polymer.

10 Die Rührzeit betrug 10 s, die Filtratmenge 200 mL.

WS: Polymermenge („Wirksubstanz“), TS: Trockensubstanz im Klärschlamm

Zugabemenge [Kg(WS)/t TS]	4,2	4,5	4,8
Zugabemenge [g(WS)/m <sup>3</sup> ]	130	140	150
Vergleichspolymer 2	35s	25s	16s
	<b>23</b>	<b>28</b>	<b>34</b>
Vergleichspolymer 2 mit 10 % K2	35s	25s	16s
	<b>26</b>	<b>31</b>	<b>34</b>
Vergleichspolymer 2 mit 10 % K3	44s	28s	22s
	<b>27</b>	<b>33</b>	<b>36</b>
Vergleichspolymer 2 mit 10 % K4	40s	31s	23s
	<b>28</b>	<b>32</b>	<b>35</b>
Polymer 4	37s	19s	16s
	<b>26</b>	<b>35</b>	<b>40</b>
Polymer 5	39s	25s	21s
	<b>29</b>	<b>33</b>	<b>35</b>
Polymer 6	48s	35s	20s
	<b>30</b>	<b>32</b>	<b>38</b>

Angabe in s = Zeit für 200 mL Filtrat, in Fett Klarheit der Lösung

- 5 Unter Berücksichtigung der beiden Parameter Geschwindigkeit der Filtration und Klarheit des Filtrates ergibt sich aus den anwendungstechnischen Beispielen eine bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Polymere.
- 10 Die Produkte gemäß der Vergleichsbeispiele V5 bis V9 nach EP262945 B1 wurden anwendungstechnisch geprüft und zeigten sich den erfindungsgemäßen Polymeren deutlich unterlegen. Bei Dosiermengen, mit denen die erfindungsgemäßen Polymere gute Entwässerungsergebnisse lieferten, zeigten die Vergleichsbeispiele noch keine auch annähernd befriedigende Entwässerungsleistung.

**Ansprüche**

1. Pulverförmige, wasserlösliche kationische Polymerzusammensetzung die mindestens zwei, im Molekulargewicht unterschiedliche kationische Polymere  
5 enthält, wobei ein erstes kationisches Polymeres in Gegenwart eines zweiten kationischen Polymeren in wässriger Lösung aus seinen Monomerbestandteilen durch radikalische Polymerisation gebildet ist, dadurch gekennzeichnet, dass
  - die Art der kationischen Bausteine des ersten und des zweiten Polymeren übereinstimmen und
- 10 - die Polymerisation des ersten kationischen Polymeren in einer wässrigen Lösung des zweiten kationischen Polymeren nach dem Verfahren der adiabatischen Gelpolymerisation erfolgt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das  
15 Verhältnis von zweitem zu erstem kationischen Polymer zwischen 0,01:10 bis 1:3 liegt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das erste kationische Polymer ein mittleres Molekulargewicht Mw von größer 1 Mio.  
20 aufweist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite kationische Polymer ein mittleres Molekulargewicht Mw von unter 1 Mio, aufweist.
- 25 5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das erste und das zweite kationische Polymere unter Verwendung von kationischen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe der kationisierten Ester und Amide der (Meth)acrylsäure, jeweils ein quaternisiertes N-Atom enthaltend, vorzugsweise  
30 quaternisiertes Dimethylaminopropylacrylamid und quaternisiertes Dimethylaminoethylacrylat gebildet ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das erste bzw. das zweite kationische Polymere durch Copolymerisation mit weiteren wasserlöslichen Monomeren, vorzugsweise mit Acrylamid hergestellt ist.

5

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das erste kationische Polymere eine niedrigere kationische Ladungsdichte als das zweite kationische Polymere aufweist.

10 8. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das erste kationische Polymere aus 20 bis 90 Gew.% kationischen Monomeren zusammengesetzt ist.

15 9. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite kationische Polymere aus 70 bis 100 Gew.% kationischen Monomeren zusammengesetzt ist.

10. Verfahren zur Herstellung kationischen Polymerzusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1 bis 9 die mindestens zwei, im Molekulargewicht verschieden zusammengesetzte kationische Polymere enthalten, wobei ein erstes kationisches Polymer in Gegenwart eines zweiten kationischen Polymeren aus seinen Monomerbestandteilen in wässriger Lösung durch eine adiabatische Gelpolymerisation radikalisch polymerisiert wird,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
25 - die wässrige Lösung aus kationischen und nichtionischen Monomeren und dem zweiten kationischen Polymeren mit einer Konzentration von 10 bis 60 Gew.% angesetzt, die Starttemperatur für die Polymerisation in einem Bereich von -10 bis 25°C eingestellt und durch ein Inertgas von Sauerstoff befreit wird,  
- durch Zusatz eines Polymerisationsinitiators die exotherme  
30 Polymerisationsreaktion der Monomere gestartet wird und eine Erwärmung des Polymerisationsansatzes unter Ausbildung eines Polymergeles bis zu seiner Maximaltemperatur erfolgt und

- nach Erreichen der Maximaltemperatur das Polymergel mechanisch zerkleinert und getrocknet wird.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Starttemperatur der Polymerisation auf einen Bereich von 0 bis 15°C eingestellt wird.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der wässrigen Lösung aus Monomer und zweitem kationischen Polymer 15 bis 50 Gew.% beträgt.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsinitiator aus einem Redoxsystem und/oder einem durch UV-Strahlung aktivierbaren System besteht.
- 20 14. Verfahren nach Anspruch 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation auf einem Polymerisationsband durchgeführt wird.
- 25 15. Verfahren nach Anspruch 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Polymerisatgel nach seiner Zerkleinerung bei Temperaturen von 80°C bis 120°C auf einen Feuchtegehalt von kleiner gleich 12 % getrocknet wird.
- 16. Verwendung der Polymere nach Anspruch 1 bis 9 als Flockungshilfsmittel zur Fest/Flüssig-Trennung.
- 25 17. Verwendung nach Anspruch 16 zur Reinigung von Abwässern und zur Aufbereitung von Trinkwasser.
- 30 18. Verwendung nach Anspruch 16 bei der Herstellung von Papier.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005810

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F265/06 C08F265/10 C08F2/00 C02F1/56 B01D21/01  
C02F11/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C02F C08F B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/083073 A (CHEN SHIH-RUEY THOMAS ; FREDERICK KEVIN W (US); CLEARWATER INC (US); D) 24 October 2002 (2002-10-24) paragraph '0053!; claim 1; example 1 paragraph '0056! paragraph '0074! paragraph '0076! paragraph '0088!	1-9
A	US 5 387 318 A (LIAO WEN P ET AL) 7 February 1995 (1995-02-07) the whole document	1-18
A	EP 0 228 637 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 15 July 1987 (1987-07-15) the whole document	1-18
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

8 September 2004

Date of mailing of the International search report

15/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005810

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 24 867 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ; NALCO CHEMICAL CO (US)) 9 January 1997 (1997-01-09) page 2, line 3 - line 8 page 2, line 48 - line 68; claims 4,5 _____	1-9, 16-18

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005810

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 02083073	A	24-10-2002	CA	2443390 A1	24-10-2002	
			EP	1379754 A1	14-01-2004	
			NO	20034552 A	10-12-2003	
			WO	02083073 A2	24-10-2002	
			WO	02083743 A1	24-10-2002	
			WO	02083813 A1	24-10-2002	
			WO	02084070 A1	24-10-2002	
			US	2003083204 A1	01-05-2003	
			US	2003064044 A1	03-04-2003	
			US	2002188040 A1	12-12-2002	
			US	2003008779 A1	09-01-2003	
US 5387318	A	07-02-1995	US	5298566 A	29-03-1994	
			US	5211854 A	18-05-1993	
			CA	2135694 A1	18-06-1995	
			US	5385676 A	31-01-1995	
			US	5374336 A	20-12-1994	
			US	5415740 A	16-05-1995	
			US	5532308 A	02-07-1996	
			CA	2061714 A1	26-10-1992	
EP 0228637	A	15-07-1987	DE	3544909 A1	25-06-1987	
			AT	53597 T	15-06-1990	
			AU	584765 B2	01-06-1989	
			AU	6657686 A	25-06-1987	
			CA	1286448 C	16-07-1991	
			DE	3671900 D1	19-07-1990	
			EP	0228637 A2	15-07-1987	
			JP	7063720 B	12-07-1995	
			JP	62201915 A	05-09-1987	
			US	5512646 A	30-04-1996	
			US	6228964 B1	08-05-2001	
DE 19524867	A	09-01-1997	DE	19524867 A1	09-01-1997	
			WO	9703099 A1	30-01-1997	
			US	6423801 B1	23-07-2002	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/005810

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 7 C08F265/06 C08F265/10 C08F2/00 C02F1/56 B01D21/01
	C02F11/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C02F C08F B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/083073 A (CHEN SHIH-RUEY THOMAS ; FREDERICK KEVIN W (US); CLEARWATER INC (US); D) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) Absatz '0053!; Anspruch 1; Beispiel 1 Absatz '0056! Absatz '0074! Absatz '0076! Absatz '0088!	1-9
A	US 5 387 318 A (LIAO WEN P ET AL) 7. Februar 1995 (1995-02-07) das ganze Dokument	1-18
A	EP 0 228 637 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 15. Juli 1987 (1987-07-15) das ganze Dokument	1-18
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	*T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. September 2004	15/09/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Gold, J

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005810

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 24 867 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ; NALCO CHEMICAL CO (US)) 9. Januar 1997 (1997-01-09) Seite 2, Zeile 3 – Zeile 8 Seite 2, Zeile 48 – Zeile 68; Ansprüche 4,5 -----	1-9, 16-18

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005810

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02083073	A	24-10-2002	CA	2443390 A1	24-10-2002	
			EP	1379754 A1	14-01-2004	
			NO	20034552 A	10-12-2003	
			WO	02083073 A2	24-10-2002	
			WO	02083743 A1	24-10-2002	
			WO	02083813 A1	24-10-2002	
			WO	02084070 A1	24-10-2002	
			US	2003083204 A1	01-05-2003	
			US	2003064044 A1	03-04-2003	
			US	2002188040 A1	12-12-2002	
			US	2003008779 A1	09-01-2003	
US 5387318	A	07-02-1995	US	5298566 A	29-03-1994	
			US	5211854 A	18-05-1993	
			CA	2135694 A1	18-06-1995	
			US	5385676 A	31-01-1995	
			US	5374336 A	20-12-1994	
			US	5415740 A	16-05-1995	
			US	5532308 A	02-07-1996	
			CA	2061714 A1	26-10-1992	
EP 0228637	A	15-07-1987	DE	3544909 A1	25-06-1987	
			AT	53597 T	15-06-1990	
			AU	584765 B2	01-06-1989	
			AU	6657686 A	25-06-1987	
			CA	1286448 C	16-07-1991	
			DE	3671900 D1	19-07-1990	
			EP	0228637 A2	15-07-1987	
			JP	7063720 B	12-07-1995	
			JP	62201915 A	05-09-1987	
			US	5512646 A	30-04-1996	
			US	6228964 B1	08-05-2001	
DE 19524867	A	09-01-1997	DE	19524867 A1	09-01-1997	
			WO	9703099 A1	30-01-1997	
			US	6423801 B1	23-07-2002	